1929
Lane Medical Library

Über das γ-Phenyl-dihydro-α-α'-picolon

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Vereinigten Friedrichs-Universität
Halle-Wittenberg

Vorgelegt von

Werner Gohdes
aus Elmshorn

Halle a. S.

1 9 2 9

Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Referent: Herr Geheimrat Vorländer
Korreferent: Herr Prof. Weitz

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Mai 1929.

Sonderabdruck aus Journal für prakt. Chemie
123. Bd.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Knoevenagel und Brunswig beschreiben in ihrer Arbeit über eine Erweiterung der Pyridinsynthese[1]) von Hantzsch den Abbau des γ-Phenyl-α-oxydihydro-α'-picolin-β,β'-dicarbonsäureäthylesters (I) zu dem γ-Phenyl-dihydro-α,α'-picolon (III), und finden dessen Schmelzpunkt bei 271—273° unter Zersetzung.

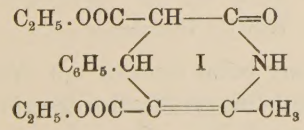
Vorländer und Knoetzsch kommen in ihrer Arbeit über δ-Ketonsäuren[2]) ebenfalls zu einem γ-Phenyldihydro-α,α'-picolon (Xa oder Xb) und geben dessen Schmelzpunkt zu 137° an (nach meinen Versuchen korr. 141°).

III und X müßten identisch sein. Die beiden Substanzen aber, die von Knoevenagel und Brunswig einerseits und Vorländer und Knoetzsch andererseits, sind völlig verschieden.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Vorländer habe ich nun beide Verbindungen von neuem dargestellt und die Gründe für die Verschiedenheiten in den Eigenschaften zu ermitteln versucht.

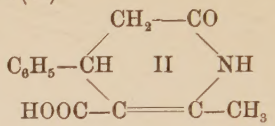
Der von Knoevenagel, Fries[3]) und Brunswig[4]) eingeschlagene Weg zur Darstellung des Körpers III ist kurz folgender:

Durch Kondensation von Benzalmalonester und β-Aminocrotonester entsteht der Dicarbonsäureester.

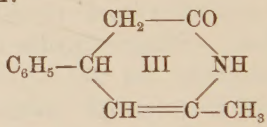


[1]) Ber. **35**, 2177 (1902).
[2]) Ann. Chem. **294**, 322 (1897).
[3]) Ber. **31**, 763 (1898). [4]) A. a. O.

Diese Verbindung verliert bei der Verseifung mit Natronlauge ein Carboxyl unter Bildung von γ-Phenyldihydro-α,α'-picolon-β-carbonsäure (II)



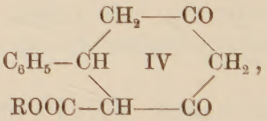
Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt geht die Säure unter Kohlendioxydabspaltung über in das γ-Phenyldihydro-α,α'-picolon (III); nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol soll es bei 130°, aus Eisessig und Chloroform bei 271—273° unter Zersetzung schmelzen:



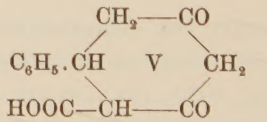
Schwierigkeiten hatten Knoevenagel und Mitarbeiter bei der Verseifung des Dicarbonsäureesters (I)[1]), der leicht verharzte oder zur β-Phenyl-γ-acetbuttersäure aufgespalten wurde.[2])

Vorländer und Knoetzsch[3]) dagegen gelangen auf folgendem Wege zum Phenyldihydropicolon (Xa oder Xb):

Durch Kondensation von Malonester mit Benzalaceton entsteht Phenyldihydroresorcylsäureester (IV)



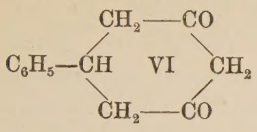
der sich leicht zur Phenyldihydroresorcylsäure (V) verseifen läßt.

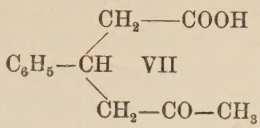


Die Säure verliert beim Kochen mit Wasser ihr Carboxyl und geht über in das Phenyldihydroresorcin (VI). Dieses läßt

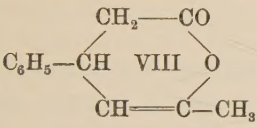
[1]) Ber. **31**, 763 (1898).
[2]) Ber. **35**, 2176 (1902).
[3]) A. a. O.

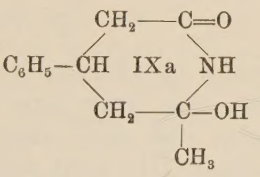
sich durch Kochen mit Alkalien aufspalten zur β-Phenyl-γ-acetbuttersäure (VII), die beim Kochen mit Essigsäureanhy-



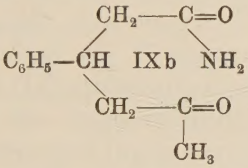


drid in ihr Anhydrid übergeht (VIII). Durch Schütteln des Anhydrids der β-Phenyl-γ-acetbuttersäure mit konz. Ammoniak bildet sich ihr Amid (IX):

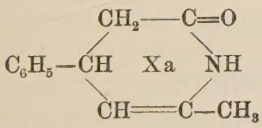


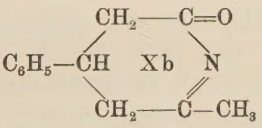


bzw.



Durch Erhitzen auf etwa 100° geht dieses Amid unter Abspaltung eines Moles Wasser über in das γ-Phenyl-dihydropicolon (Xa oder Xb), das Vorländer und Knoetzsch als das Amidanhydrid der β-Phenyl-γ-acetbuttersäure bezeichneten. Je nach der Annahme der Abspaltung des Wassers kommt man entweder zu der Formel Xa oder Xb, von denen die

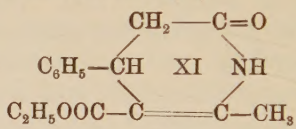




eine identisch ist mit (III). In der Folge bezeichne ich mit (X) immer das Vorländersche Picolon mit dem niederen Schmelzpunkt 141°.

Im Verlaufe der Wiederholung der Arbeiten von Vorländer und Knoetzsch konnte ich deren Angaben voll und ganz bestätigen, während sich bei der Wiederholung der Arbeiten von Knoevenagel und Brunswig zum Teil sehr große

Schwierigkeiten ergaben. So stellte sich heraus, daß die Verseifung des Dicarbonsäureesters (I) nicht so glatt verläuft wie angegeben. Der Anteil der harzigen Produkte, die sich nicht aufarbeiten ließen, war recht groß, obwohl ich genau nach den Vorschriften arbeitete. Auch trat dabei hauptsächlich ein Körper mit völlig neutralen Eigenschaften auf, den ich als den Äthylester der Monocarbonsäure (II)



anspreche, obwohl eine weitere Verseifung des letzteren nicht gelang. Dies kann man in Zusammenhang bringen mit der Tatsache, daß auch umgekehrt eine Veresterung der Monocarbonsäure (II) nicht möglich sein soll.[1]) Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid spaltet sich nach meinen Versuchen von dem Dicarbonsäureester (I) ein Carboxyl ab, wobei derselbe Äthylester der Monocarbonsäure (XI) entsteht, wie bei der Verseifung des Dicarbonsäureesters mit Natronlauge. Die freie, eigentliche von Knoevenagel beschriebene Monocarbonsäure (II) erhielt ich nur in sehr geringer Menge.

Ganz besondere Schwierigkeiten bereitete mir die Decarboxylierung dieser Monocarbonsäure (II) und die Darstellung des Picolons (III). Ist schon der eigenartige Sprung des Schmelzpunktes von 130° auf 271°, der durch Umkrystallisieren erreicht werden soll, bemerkenswert, so ist es noch vielmehr die Tatsache, daß es mir nur zuweilen gelang, das Picolon (III) unter sehr großem Materialaufwand darzustellen. Dafür aber trat jetzt das Vorländersche Picolon (X), Schmelzpunkt 141°, in Erscheinung. Unterwirft man z. B. die Monocarbonsäure Knoevenagels (II) der trockenen Destillation, so geht fast vollständig das Vorländersche Picolon (X), Schmelzpunkt 141°, über.

Damit ist die Brücke geschlagen von der einen zur anderen Seite der verschiedenen Synthesen, und der Beweis geliefert, daß beide Synthesen zu Substanzen gleichen Stammes führen. Bei der Zinkstaubdestillation geht aus beiden Körpern (III

[1]) A. a. O. 2177.

und X) ein und dasselbe, bereits von Bülow und Issler[1]) beschriebene 2-Methyl-4-phenylpyridin hervor. Zur Identifizierung diente das Pikrat, dessen Schmelzpunkt ich bei 210 bis 213° fand.

Die zum Teil sehr guten Ausbeuten bei der Darstellung des 2-Methyl-4-phenylpyridins aus dem Vorländerschen Picolon (X) weisen einen neuen, recht bequemen Weg zu diesem sonst nur sehr schwer zugänglichen Pyridinabkömmling.

Nun war die Frage zu beantworten, worauf jene ganz verschiedenen Eigenschaften der Körper (III und X) zurückzuführen sein könnten. Eine Isomerie im Sinne der Formeln Xa und Xb ist ausgeschlossen, da in ähnlichen Fällen die Eigenschaften solcher Isomeren nicht so gewaltig verschieden sind wie hier: (III) Schmp. 271—273°; (X) Schmp. 141°. Ich habe daher mit beiden Verbindungen Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt und konnte nachweisen, daß der unzersetzt destillierbaren Verbindung (X) mit dem niederen Schmp. 141° das einfache Molekulargewicht zukommt, während ich bei dem Picolon (III) (Schmp. 271—273° unter Zersetzung) das doppelte Molekulargewicht fand. Bei der Decarboxylierung von Knoevenagels Monocarbonsäure (II) sind allem Anschein nach zwei Moleküle in irgendeiner Weise zusammengetreten, eine Annahme, die gestützt wird durch die nicht ganz befriedigenden Analysenzahlen. Eine Entscheidung über die Lage der Doppelbindungen im Picolon ließ sich einstweilen nicht herbeiführen.

Experimenteller Teil

A) Knoevenagel und Brunswig

γ-Phenyldihydro-α,α'-picolon-β,β'-dicarbonsäureester (I)

Der Ester wurde nach den Angaben von Knoevenagel und Fries aus Benzalmalonester[2]) und β-Aminocrotonester[3]) hergestellt.[4])

---

[1]) Ber. 36, 2458 (1903).
[2]) Ber. 14, 348 (1881); Ann. Chem. 218, 131.
[3]) Ann. Chem. 226, 301.
[4]) Ber. 31, 762 (1898).

Zur Kondensation erhitzt man 340 g Benzalmalonester mit 180 g β-Aminocrotonester 9 Stunden bei 17—20 mm Druck auf etwa 150° am Rückflußkühler. Nach dem Abkühlen krystallisiert man den braunen Sirup aus Methanol um. Die harzigen Mutterlaugen arbeitete ich nicht weiter auf. Ausbeute 230 g = 51 % der Theorie.

Die Verseifung des Phenyldihydropicolondicarbonsäureesters (I)

führte ich genau nach den Angaben von Knoevenagel und Brunswig durch. 10 g des Esters trägt man in 120 ccm siedende 8 prozent. Natronlauge ein. Dabei schied sich manchmal ein schwach grünlich gefärbter Körper ab, der nach dem Abfiltrieren und Umkrystallisieren aus Methanol in weißen, derben Krystallen gewonnen wurde; Schmp. 156°. Der Körper (XI) ist schwer löslich in Alkalien und Säuren und verträgt sogar längeres Erhitzen mit 8 prozent. Natronlauge. Er gibt im Gegensatz zum Dicarbonsäureester (I) keine Eisenchloridreaktion. Er ist schwer löslich in kaltem Benzol, löslich in heißem Benzol, kaltem Alkohol, Eisessig, Aceton, sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Eisesig. Er läßt sich unzersetzt destillieren.

3,334 mg gaben 8,498 mg CO_2 und 2,066 mg H_2O.
3,274 mg „ 0,153 ccm N bei 15° und 745,9 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{17}O_3N$:		Gefunden:
C	69,5	69,5 %
H	6,6	6,9 „
N	5,4	5,4 „

Die Formel $C_{15}H_{17}O_3N$ spricht für den Monocarbonsäureäthyl-ester (XI), den herzustellen sich Knoevenagel und Mitarbeiter vergebens bemühten.

Das alkalische Filtrat, das zuweilen blaue Fluorescenz zeigte[1]), kühlte ich in Eis–Kochsalzmischung unter Turbinieren ab und versetzte dann tropfenweise mit Salzsäure, bis zur stark sauren Reaktion (ob mit konz. oder verdünnter Säure, blieb sich gleich). Es fielen dann klumpige Krystallkonglomerate aus, die beim Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser zu einer zähen, teigigen

[1]) Ber. 31, 775 (1898).

Masse zusammenbackten. Bei längerem Stehen im Vakuum über $CaCl_2$ und P_2O_5, wurde die Masse blasig, glashart und spröde. Sie löste sich leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig und kam wieder schmierig heraus. Aus mäßig verdünntem Methanol ließen sich nur einige Krystalle abscheiden, die identisch waren mit dem oben beschriebenen Körper $C_{15}H_{17}O_3N$. Die Gesamtausbeute von diesem Körper beträgt oft bis zu 80%.

Ob man zur Verseifung mehr oder weniger Lauge nimmt, oder ob man die Konzentration variiert, ist unwesentlich.

Daß dieser bei 156° schmelzende Körper der Äthylester der Phenyldihydropicoloncarbonsäure (II) ist, wird gestützt durch die Tatsache, daß er auch durch Erhitzen des Dicarbonsäureesters (I) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht.

Ich kochte 5 g des Dicarbonsäureesters und 3 g wasserfreies Natriumacetat mit 50 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückflußkühler. Es trat nicht immer völlige Lösung ein. Nach einigen Minuten schied sich ein dicker Krystallbrei ab. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wurde mit Wasser in der Wärme verseift und nach dem Verdünnen der siedend heißen Lösung mit Wasser bis zum Auftreten einer Trübung versetzt. Nach dem Stehenlassen schieden sich im Laufe der Zeit Krystalle ab, die ich nach dem Abfiltrieren aus Methanol umkrystallisierte. Ausbeute 2,8 g. Aus den Mutterlaugen ließ sich noch 1 g gewinnen, so daß die Ausbeute 97% der Theorie betrug.

3,055 mg gaben 7,751 mg CO_2 und 1,823 mg H_2O.
4,353 mg „ 0,212 ccm N bei 18° und 750,7 mm.
4,392 mg „ 0,207 ccm N „ 16,5° „ 747,4 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{17}O_3N$:		Gefunden:	
C	69,5	69,2	— %
H	6,9	6,7	— „
N	5,4	5,6	5,5 „

Der Körper ist leicht löslich in heißem Alkohol, Methanol, Eisessig, Äthylenbromid, Aceton, löslich in kaltem Methanol, Eisessig, Aceton, sehr schwer löslich in Säuren und Alkalien. Mit Eisenchlorid gibt er keine Färbung. Gegen kochende Alkalilauge ist er recht beständig. Schmp. 156°, Mischschmelz-

punkt mit dem zuerst erwähnten Körper Schmp. 156° unverändert.

Phenyldihydropicoloncarbonsäure (II)

Die eigentliche Phenyldihydropicoloncarbonsäure (II) konnte ich nur durch Ausäthern der trüben salzsauren Filtrate von der Verseifung des Dicarbonsäureesters mit Natronlauge gewinnen. Diese sauren Filtrate schüttelte ich 2—3mal gründlich mit Äther aus und ließ den Äther im offenen Erlenmeyerkolben langsam freiwillig verdunsten. Auf diese Weise schied sich die Säure in recht reiner Form in großen wasserklaren Prismen aus, die beim Liegen an der Luft trübe und völlig undurchsichtig wurden. Um eine zu große Verunreinigung mit entstandener β-Phenyl-γ-acetbuttersäure zu vermeiden, dekantierte ich vor dem völligen Eindunsten des Äthers, spülte mit wenig Äther nach und digerierte die Krystalle mit Wasser auf dem Wasserbade. Zur völligen Reinigung krystallisierte ich die Picoloncarbonsäure aus viel siedendem Wasser oder aus wäßrigem Methanol um. Die Ausbeuten betrugen maximal 4 g auf 20 g Ester = 29 % der Theorie.

3,881 mg (lufttrockne Säure) gaben 8,931 mg CO_2 und 2,067 mg H_2O.
4,653 mg „ „ „ 10,667 mg CO_2 „ 2,430 mg H_2O.
4,322 mg „ „ „ 0,211 ccm N bei 18,5° u. 744,5 mm.
3,793 mg „ „ „ 0,181 ccm N bei 19,0° u. 744,0 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{15}O_4N$:		Gefunden:	
C	62,6	62,76	62,5 %
H	6,1	6,0	5,8 „
N	5,6	5,6	5,5 „

0,3370 g Säure, gelöst in 15 ccm neutralem Alkohol, verbrauchten 12,82 ccm n/10-NaOH (f. = 0,1033).

0,2271 g Säure, gelöst in 10 ccm neutralem Alkohol, verbrauchten 9,02 ccm n/10-NaOH (f. = 0,1033).

Berechnet für $C_{13}H_{15}O_4N$:	Gefunden:	
Äquiv.-Gew. 249,1	247	243.

Die Säure enthält demnach 1 Mol Wasser mehr als der Formel $C_{13}H_{13}O_3N$ entspricht, das als Krystallwasser anzusprechen ist. Nach dem Trocknen bei 80° im Vakuum über P_2O_5 hat die Säure die Zusammensetzung $C_{13}H_{13}O_3N$.

3,461 mg gaben 8,639 mg CO_2 und 1,980 mg H_2O.
3,501 mg „ 8,725 mg CO_2 „ 1,938 mg H_2O.
4,619 mg „ 0,241 ccm N bei 21° und 753 mm.
3,752 mg „ 0,198 ccm N „ 20° „ 753 mm.

Ber. für $C_{13}H_{13}O_3N$:	C 67,5	H 5,7	N 6,1 %
Gefunden:	C 68,1	H 6,4	N 6,0 „
„ :	C 68,0	H 6,2	N 6,1 „

Sowohl die lufttrockne als auch die im Vakuum getrocknete Säure schmilzt bei 199—202° unter Aufschäumen.

Phenyldihydropicolon (III)

Die Darstellung des Picolons (III) war mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Durch Erhitzen der Phenyldihydromonocarbonsäure (II) im Paraffinbad auf 190° gelang es unter Umständen, einen Körper zu erhalten, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 130° schmolz, und aus dem sich dann durch weiteres Umkrystallisieren erst aus Chloroform und dann aus verdünntem Eisessig ein Körper abscheiden ließ, der bei 265—270° unter Zersetzung schmolz.

3 g der Monocarbonsäure (II) tauchte ich in einem Reagierrohr in ein auf 190° erhitztes Paraffinbad so lange ein, bis die Gasentwicklung aufhörte. Nach dem Abkühlen krystallisierte ich das Reaktionsprodukt aus Alkohol, dann Chloroform und schließlich aus verdünntem Eisessig um; bei 220° leichte Braunfärbung, 245° starke Braunfärbung, 260—261° trübe Schmelze, 265—270° klare Schmelze, stark gefärbt.

1 g Monocarbonsäure, wie oben erhitzt, bildete, aus Alkohol umkrystallisiert, weiße Krystalle; bei 130° Sintern, 131 bis 132° trübe Schmelze, 170—180° klare Schmelze. Nach der Extraktion mit warmem Ammoniak und Umkrystallisation aus Chloroform, bei 125—128° Sintern, 130—132° zähe, trübe Schmelze, die sich bei etwa 200° allmählich klärt. Aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert, bei 150—230° allmählich Braunfärbung, 235° starke Braunfärbung, 270° völlige Zersetzung, ohne zu schmelzen.

Bei einem dieser Versuche, das Picolon aus der Monocarbonsäure darzustellen, erhielt ich einen Körper, der bei 250° unter Zersetzung schmolz und wegen seiner Unlöslichkeit in allen Solventien nicht gereinigt werden konnte.

Unter großen Materialverlusten gelang es schließlich, etwa 3 g eines Rohproduktes zu isolieren, das schwach gelblich gefärbt war und bei 265° unscharf unter Zersetzung schmolz. Etwa 0,2 g wurden zur Analyse mehrmals aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert.

3,745 mg gaben 10,500 mg CO_2 und 2,445 mg H_2O.
3,719 mg „ 10,442 mg CO_2 „ 2,328 mg H_2O.
4,203 mg „ 0,265 ccm N bei 20,0° und 755 mm.
5,249 mg „ 0,333 ccm N „ 20,5° „ 755 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{13}ON$:		Gefunden:	
C	77,0	76,5	76,6 %
H	7,0	7,3	7,0 „
N	7,5	7,3	7,3 „

Die Werte decken sich gut mit den von Knoevenagel gefundenen[1])

Gefunden:	C 76,42	H 6,96	N 7,35	7,15 %
„	C 76,63	H 7,20	N 7,45	— „

doch ist die Übereinstimmung mit der Theorie weniger gut.

Die Molekulargewichtsbestimmungen in Naphthalin und Campher lieferten wenig gut übereinstimmende Werte.

a) In Naphthalin:

12,990 g Naphthalin, 0,0702 g Substanz, $\Delta = 0{,}109°$. Mol.-Gew.: Gef. 342.

b) In Chloroform:

20,0 ccm Chloroform (16°), 0,0971 g Substanz. $\Delta = 0{,}032°$. Mol.-Gew.: Gef. 395.

c) In Campher nach Rast:

15,108 mg Campher, 0,510 mg Substanz, $\Delta = 3{,}9°$. Mol.-Gew.: Gef. 346.

6,428 mg Campher, 0,173 mg Substanz, $\Delta = 3{,}5°$. Mol.-Gew.: Gef. 308.

Das Mittel aus den vier Bestimmungen ergibt das Molekulargewicht 348, ber. für $C_{12}H_{13}ON$: 187.

Aus der Molekulargewichtsbestimmung geht trotz der schlechten Übereinstimmung hervor, daß dem Picolon (III) nicht die einfache Zusammensetzung zukommen kann, sondern daß bei der Decarboxylierung ein Zusammentreten zweier Moleküle stattgefunden haben muß, in welcher Form konnte hierbei

[1]) A. a. O.

nicht entschieden werden. Der Vergleich mit dem Molekulargewicht des Phenyldihydropicolins[1]) (X) (Schmp. 141°) macht die Annahme einer solchen Verknüpfung sehr wahrscheinlich.

Zinkstaubdestillation des Picolons (III)

Daß der Grundkörper des hochschmelzenden Phenyldihydropicolons (III) ein Oxyhydroderivat des 2-Methyl-4-phenylpyridins ist, geht aus der Zinkstaubdestillation hervor, soweit man diesen rauhen Eingriff in das Molekül als Konstitutionsbeweis ansehen kann.

2,8 g des Picolons mischte ich auf das innigste mit so viel Zinkstaub, daß das Gemisch in einem Verbrennungsrohr eine Schicht von etwa 10 cm einnahm. Die restliche Füllung bestand aus Tonscherben, auf die in feuchtem Zustand Zinkstaub aufgetragen war, und die dann auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren einen Tag lang getrocknet waren.

Zuerst erhitzt man den vorderen Teil des Rohres unter Durchleiten eines langsamen Wasserstoffstromes auf schwach dunkle Rotglut. Nachdem das ganze Rohr auf dunkle Rotglut gebracht ist, leitet man noch eine halbe Stunde lang Wasserstoff hindurch. Das dunkelbraune, eigentümlich riechende Destillat fängt man in verdünnter Salzsäure auf und reinigt nach der Destillation das kalte Rohrende mittels eines Wattebausches. Die vereinigten Destillate destilliert man nach Zufügen von viel überschüssigem Kaliumhydroxyd mit Wasserdampf. Das farblose Öl, das hierbei übergeht, nimmt man mit Äther auf und fällt das Pyridin aus dieser Lösung mit ätherischer Pikrinsäurelösung. Dabei fällt das Pikrat des 2-Methyl-4-phenylpyridins als gelber krystallinischer Brei aus. Nach dem Auswaschen mit Äther und Umkristallisieren aus Alkohol oder Eisessig schmilzt das Pikrat bei 210—213°, Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat des 2-Methyl-4-phenylpyridins, gewonnen aus dem Phenyldihydropicolon (X) von Vorländer und Knoetzsch 210—213°.

Bülow und Issler geben als Schmelzpunkt des Pikrats 203° an, doch scheint ihr Präparat nicht ganz rein gewesen

[1]) Vgl. unten S. 184.

zu sein, da sie es als dunkelgelb beschreiben[1]), während mein Präparat hellgelb aussah.

0,1530 g gaben 19,10 ccm N bei 20,0° und 755,9 mm.

Ber. für $C_{12}H_{11}N.HOC_6H_2(NO_2)_3$:	Gefunden:
N 14,1	14,5 %.

Bildung des Phenyldihydropicolons (X) aus der Phenyldihydropicolonmonocarbonsäure

Im Verlauf der weiteren Untersuchung gelang es mir nun nicht mehr, das Picolon (III) zu fassen, dafür erhielt ich aber das Phenyldihydropicolon (X) (Schmp. 141°). So entsteht dieses letztere Picolon bei der trockenen Destillation der Phenyldihydropicolonmonocarbonsäure.

Eine Probe der Säure erhitzte ich in einem ∼-förmig gebogenen Reagierröhrchen. Die Säure schmolz unter Aufschäumen zu einer schwach braunen, klaren Schmelze auf und ging schließlich als ein schwach gelb gefärbtes Öl über, das im Laufe der Zeit zu Krystallrosetten erstarrte. Dabei trat der ganz charakteristische Geruch des heißen Picolons (X) auf. Der Destillationsrückstand war sehr gering und stark braun gefärbt. Das erstarrte Destillat schmolz roh bei 129 bis 135°. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol und Wasser, Schmp. 140—141°. Mischschmelzpunkt mit dem Picolon (X) 140—141°.

Auch schon beim Erhitzen der Säure auf 185° entsteht das Picolon (X).

0,2 g der Phenyldihydropicolonmonocarbonsäure erhitzte ich in einem Reagierröhrchen auf 185°. Nach geraumer Zeit beginnt die Säure zu sintern und allmählich unter Gasentwicklung zu schmelzen. Die Temperatur sank dabei auf 160° im Verlaufe einer halben Stunde herab. Ich erhitzte dann noch kurze Zeit auf 185°, krystallisierte die Schmelze aus verdünntem Methanol um und schüttelte die Krystalle mit warmem, verdünntem Ammoniak aus; bei 135° Sintern, 137° trübe Schmelze, 140° klare Schmelze.

0,2 g der Säure wurden auf 215—220° erhitzt. Die Säure schmolz unter Aufschäumen zu einer gelblichen klaren Schmelze,

[1]) Ber. 36, 2458 (1903).

und an den kalten Teilen der Wandung kondensierte sich etwas Wasser. Nach dem Abkühlen erstarrte die Schmelze rosettenförmig wie das Picolon (X). Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol und Wasser Schmp. 140°, Mischschmelzpunkt mit dem Picolon (X): 140°.

0,2 g der Säure erhitzte ich bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung auf 275—285°. Die Säure schmolz unter heftigem Aufschäumen. Die Schmelze war dunkelbraun. An den kälteren Teilen des Röhrchens schied sich Wasser ab, in der Mitte des Rohres trat ein dunkelbraunes, und schließlich nahe der Öffnung ein fast farbloses Öl auf, das beim Abkühlen ebenso wie die Schmelze rosettenförmig erstarrte. Aus verdünntem Methanol umkrystallisiert Schmp. 140°. Auch hier war wieder der charakteristische Geruch des Picolons (X) zu bemerken.

0,2 g der Säure wurden im Laufe einer halben Stunde von 150° auf 175° erhitzt. Dabei trat langsames Aufschmelzen unter Gasentwicklung ein. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methanol Schmp. 140°.

Versuche zur Verseifung des Phenyldihydropicolon-monocarbonsäureäthylesters (XI)

Ich versuchte nun den oben beschriebenen Ester der Monocarbonsäure[1]) zu verseifen, was indessen nicht gelang, da entweder der unveränderte Ester wieder herauskam, oder aber völlige Aufspaltung zur β-Phenyl-γ-acetbuttersäure eintrat.

1 g des Esters wurde mit 50 ccm Salzsäure 1:1 gekocht. Nach einer Stunde war alles in Lösung gegangen. Nachdem die Lösung über Nacht gestanden hatte, verdünnte ich mit Wasser und ätherte die Lösung aus. Der beim Verdampfen des Äthers hinterbleibende ölige Rückstand erstarrte beim Anreiben. Ausbeute 0,5 g. Aus siedendem Wasser umkrystallisiert, bildete der Körper weiße Nadeln, die bei 85° bis 86° schmolzen. Mischschmelzpunkt mit β-Phenyl-γ-acetbuttersäure 85—86°. Die ausgeätherte Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen

[1]) Vgl. S. 174 u. S. 175.

und erneut ausgeäthert. Der Rückstand der ätherischen Lösung betrug 0,15 g. Aus Wasser umkrystallisiert, weiße Nadeln, Schmp. 83°. Gesamtausbeute 0,65 g = 54% der Theorie. Die wäßrige Lösung hinterließ nach dem Eindampfen einen krystallinen gelben Rückstand, der unschmelzbar aber sublimierbar war. Mit Laugen entwickelte er Ammoniak. Der Körper war demnach Ammoniumchlorid. Ausbeute 0,18 g = 87% der Theorie.

1 g des Esters wurde mit 50 ccm 8prozent. Natronlauge so lange am Rückflußkühler gekocht, bis alles in Lösung gegangen war (etwa 1 Stunde). Das Kondenswasser reagierte alkalisch und roch nach Ammoniak. Nach dem Erkalten säuerte ich mit verdünnter Salzsäure an und ätherte aus. Der beim Verdampfen des Äthers hinterbleibende gelbe, ölige Rückstand erstarrte beim Anreiben. Ausbeute 0,58 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser mit Tierkohle Schmp. 86°. Die Mutterlauge gab nach dem Einengen und Ausäthern erneut 0,12 g rohe Phenylacetbuttersäure. Gesamtausbeute 0,7 g = 88% der Theorie.

1 g des Monocarbonsäureesters ließ ich mit konz. methylalkoholischem Kali stehen und teilte nach einigen Tagen die Lauge, die nach Ammoniak roch, in zwei Hälften:

a) Die eine Hälfte blieb nach dem Abstumpfen mit Salzsäure über Nacht stehen. Der beim Ansäuern und Verdünnen ausgefallene Körper schmolz nach dem Abfiltrieren und Umkrystallisieren aus Methanol und Äthylenbromid bei 156° (unveränderter Ester). Die Mutterlauge wurde ausgeäthert, der Äther verjagt und der sehr geringe Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Weiße Nadeln, Schmp. 86° (Phenylacetbuttersäure).

b) Die andere Hälfte stellte ich ohne weiteres zum Abdunsten des Alkohols hin. Dabei schied sich ein gelbes Öl ab, das allmählich erstarrte. Nach dem Abfiltrieren und Umkrystallisieren aus Methanol Schmp. 156°. Ausbeute 0,4 g. Das angesäuerte Filtrat gab beim Ausäthern geringe Mengen von β-Phenyl-γ-acetbuttersäure.

Bei all diesen Versuchen gelang es nicht, auch nur geringe Mengen der Phenyldihydropicolonmonocarbonsäure nachzuweisen.

B) Vorländer und Knoetzsch

β-Phenyl-γ-acetbuttersäure[1])

20 g Phenyldihydroresorcin[2]) kocht man mit einer Lösung von 60 g krystallisiertem Bariumhydroxyd in 400 ccm Wasser 20 Stunden am Rückflußkühler. Nach dem Abkühlen säuert man mit verdünnter Salzsäure an, läßt über Nacht stehen und filtriert am anderen Tage die ausgeschiedenen Krystalle der β-Phenyl-γ-acetbuttersäure ab. Die Mutterlauge dampft man auf dem Wasserbade zur Trockne und äthert das ausgeschiedene Bariumchlorid im Soxhlet aus. Die β-Phenyl-γ-acetbuttersäure, die man durch Verdunsten des Äthers erhält, vereinigt man mit der zuerst ausgeschiedenen Fraktion und reinigt sie durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser. Ausbeute 16 g = 73 % der Theorie.

Amid der β-Phenyl-γ-acetbuttersäure[3])

50 g β-Phenyl-γ-acetbuttersäure kocht man mit 750 ccm Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang am Rückflußkühler, destilliert das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vakuum ab und fraktioniert das zurückbleibende Anhydrid der β-Phenyl-γ-acetbuttersäure im Vakuum. Das Anhydrid schüttelt man in einer Stöpselflasche mit überschüssigem konz. wäßrigen Ammoniak, wobei sich die entstehende Emulsion erwärmt und klärt; schließlich fällt das Amid aus. Nach längerem Stehen saugt man die Krystalle ab und wäscht sie mit Wasser. Im Filtrat befinden sich nur geringe Mengen des Ammonsalzes der β-Phenyl-γ-acetbuttersäure.

2,1245 g lufttrockenes Amid verloren im Vakuum über P_2O_5 0,2036 g H_2O = 9,58 %, ber. 8,08 % auf $C_{12}H_{15}O_2N.H_2O$.

4,1549 g Amid im Vakuum über P_2O_5 getrocknet, verloren im Vakuum bei 80° über P_2O_5 0,3033 g H_2O = 7,30 %, ber. 8,78 % ($C_{12}H_{15}O_2N$). Gesamtverlust: 16,88 %; ber. 16,86 %.

Anscheinend tritt bereits beim Trocknen im Vakuum bei Zimmertemperatur ein Teil des Wassers aus unter Bildung des Picolons.[4])

[1]) Ann. Chem. **294**, 322 (1897).
[2]) Ber. **27**, 2054 (1893). [3]) A. a. O.
[4]) Vgl. A. Butz, Diss. Frankfurt a. M. 1928.

γ-Phenyldihydro-α,α'-picolon[1])

Destilliert man das Amid der β-Phenyl-γ-acetbuttersäure (nach eintägigem Stehen im Vakuum über $CaCl_2$), so geht dabei zuerst fast ausschließlich Wasser über. Danach geht bei etwa 380° ein fast farbloses, eigentümlich riechendes, stark lichtbrechendes Öl über, das nach dem Abkühlen namentlich beim Anreiben leicht erstarrt. Diese Verbindung ist das γ-Phenyldihydro-α,α'-picolon, das Vorländer und Knoetzsch als das Amidanhydrid der β-Phenyl-γ-acetbuttersäure bezeichneten. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol Schmp. 141°. Siedepunkt 380—383° (745 mm), bestimmt in der Capillare nach Emich.[2]) Ausbeute 35 g = 77 % der Theorie, ber. auf β-Phenyl-γ-acetbuttersäure.

0,2959 g gaben 19,22 ccm N bei 21° und 753,3 mm.
Berechnet: N 7,49 % Gefunden: N 7,48 %

Molekulargewichtsbestimmung:

a) In Naphtalin:
18,101 g Naphtalin, 0,1654 g Substanz, $\Delta = 0.316°$. Mol.-Gew.: 200.

b) In Chloroform:
20 ccm Chloroform (18°), 0.1487 g Substanz, $\Delta = 0{,}104°$. Mol.-Gew.: 186.

c) In Campher nach Rast:
17.420 mg Campher, 0,697 mg Substanz. $\Delta = 8{,}38°$. Mol.-Gew.: 191.

Das Mittel aus den drei Bestimmungen liefert das Molekulargewicht 192, ber. 187 für $C_{12}H_{13}ON$.

Das Phenyldihydropicolon (X), das auf diesem Wege gewonnen wird, ist sehr beständig. Durch Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 120° wird es nicht verändert.

0,2 g Phenyldihydropicolon wurden im geschlossenen Rohr mit 10 ccm Wasser 2 Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methanol Schmp. 140°. Auch durch 6 stündiges Erhitzen mit Wasser am Rückflußkühler wird es nicht verändert.

2-Methyl-4-phenylpyridin

Durch Destillation mit Zinkstaub wird das γ-Phenyldihydropicolon, wie schon oben erwähnt, reduziert und dehydriert zum 2-Methyl-4-phenylpyridin.

---

[1]) Ann. Chem. **294**, 327 (1897). [2]) Lehrb. d. Mikrochem., 2. Aufl. S. 51

3 g Phenyldihydropicolon destilliert man, wie auf S. 179 geschildert, mit Zinkstaub. Das Destillat nimmt man mit Äther auf und entzieht ihm das Pyridin durch Ausschütteln mit Salzsäure. Die salzsaure Lösung färbt sich bei längerem Stehen dunkelviolett. Die Lösung wird mit Alkali übersättigt und mit Wasserdampf destilliert. Das dabei übergehende farblose 2-Methyl-4-phenylpyridin nimmt man mit Äther auf, trocknet mit KOH und destilliert nach dem Verdampfen des Äthers. Dabei geht die Hauptmenge zwischen 280—290° über. Ausbeute 1,2 g = 44% der Theorie.

Bei späteren Versuchen wurde das Picolon nicht mehr mit Zinkstaub gemischt destilliert, sondern in ein Schiffchen gefüllt, und der Wasserstoffstrom durch einen Kohlensäurestrom ersetzt. Die Ausbeuten, die ohnehin schon stark schwankten, wurden durch diese Abänderungen nicht erkennbar beeinflußt. Die Destillation im Schiffchen hat den Vorteil, daß man mehrere Destillationen ohne Unterbrechung hintereinander ausführen kann, ohne erst das Rohr völlig auskühlen lassen zu müssen.

Wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser und Äther eignet sich das Pikrat besonders gut zur Abscheidung und Reinigung des Pyridins. Das über das Pikrat gereinigte 2-Methyl-4-phenylpyridin enthält nur noch sehr wenig ungesättigte Bestandteile, die sich in schwefelsaurer Lösung bei 0° mit Kaliumpermanganat zerstören lassen. Das Pikrat zersetzt man mit Alkali und treibt das Pyridin mit Wasserdampf über.

Das 2-Methyl-4-phenylpyridin ist ein farbloses Öl, das sich an der Luft allmählich bräunt. Es hat einen sehr charakteristischen Geruch, schmeckt brennend scharf und reizt empfindliche Stellen der Haut.

Die Flüchtigkeit mit Äther, die Bülow und Issler[1]) beobachteten, habe auch ich beobachten können, doch eigentümlicherweise nicht in allen Fällen. Worauf diese Unstimmigkeit beruht, ließ sich nicht feststellen.

---

[1]) A. a. O.

Verbindungen des 2-Methyl-4-phenylpyridins mit Säuren

a) Das Pikrat fällt als gelber Niederschlag aus, wenn man eine ätherische oder mineralsaure Lösung des Pyridins mit Pikrinsäure versetzt. Das Pikrat des 2-Methyl-4-phenylpyridins ist sehr schwer löslich in Äther, kaltem Wasser, Benzol, kaltem Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser, löslich in heißem Alkohol, kaltem Eisessig, leicht löslich in heißem Eisessig. Schmp. 210—213° unter Dunkelfärbung und geringer Zersetzung.

3,806 mg gaben 7,632 mg CO_2 und 1,250 mg H_2O.
5,517 mg „ 0,647 ccm N bei 14,0° und 749,2 mm.

Ber. für $C_{12}H_{11}N.HOC_6H_2(NO_2)_3$:	C 54,3	H 3,5	N 14,1 %
Gefunden:	C 54,7	H 3,7	N 13,6 „

b) Das Perchlorat fällt sofort in feinen langen Nadeln aus, wenn man einen Tropfen des 2-Methyl-4-phenylpyridins in 20prozent. Überchlorsäure einträgt. Es schmilzt unter heißem Wasser, in dem es sich reichlich löst, und scheidet sich beim Erkalten zuerst als ölige Emulsion ab, die dann krystallisiert. Es sintert bei 137° und schmilzt bei 142—143°. Es verpufft auf einem Nickelspatel über seinen Schmelzpunkt erhitzt und macht daher bei der Analyse Schwierigkeiten.

4,190 mg gaben 8,315 mg CO_2 und 1,711 mg H_2O.
4,433 mg „ 0,191 ccm N bei 16,5° und 747,4 mm.

Ber. für $C_{12}H_{11}N.HClO_4$:	C 53,4	H 4,5	N 5,2 %
Gefunden:	C 54,1	H 4,6	N 5,0 „

c) Das Platindoppelsalz des 2-Methyl-4-phenylpyridins stellt man durch Zusammengeben der siedenden Lösungen des salzsauren Pyridins und der Platinchloridchlorwasserstoffsäure dar. Das Salz scheidet sich dann beim Abkühlen in langen, orangegelben Nadeln aus, die nach dem Abfiltrieren aus ziemlich stark salzsaurem Wasser umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt 211—213° unter Aufschäumen.

Beim Veraschen des Salzes wird immer ein Teil des Platins flüchtig. Das scharf getrocknete Salz zieht an der Luft Feuchtigkeit an.

7,763 mg gaben 11,024 mg CO_2 und 2,606 mg H_2O.
6,180 mg „ 8,479 mg CO_2, 2,148 mg H_2O und 1,510 mg Pt.
4,967 mg „ 6,878 mg CO_2, 1,886 mg H_2O „ 1,235 mg Pt.
7,281 mg „ 0,228 ccm N bei 22,0° und 750,6 mm.
6,033 mg „ 0,192 ccm N bei 14,5° „ 750,0 mm.

Ber. für $(C_{12}H_{11}N)_2.H_2PtCl_6$: C 38,5 H 3,2 Pt 26,1 N 3,7 %
Gefunden: C 38,7 H 3,8 %
„ C 37,4 H 3,9 Pt 24,4 N 3,6 „
„ C 37,8 H 4,3 Pt 24,9 N 3,7 „

11,653 mg gaben nach dem Abrauchen mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure 2,854 mg Platin = 24,5 % Pt.

Da das einfache Veraschen sowie auch das Abrauchen mit konz. Schwefelsäure stets zu niedrige Platinwerte lieferte, wog ich das Doppelsalz nach zweitägigem Trocknen im Vakuum über P_2O_5 rasch ab und durchfeuchtete es dann mit einigen Tropfen Schwefelammonium. Nach dem Abrauchen des überschüssigen Ammoniumsulfids auf dem Wasserbade verjagte ich auf einem Mikroluftbad vorsichtig das Pyridin und Ammonchlorid und glühte schließlich den Rückstand über freier Flamme. Nach der ersten Wägung glühte ich den Mikrotiegel in einem Rosetiegel als Schutz im Wasserstoffstrom, um etwa noch vorhandenes Sulfid zu reduzieren. Diese Vorsicht erwies sich indessen als überflüssig, da keine Gewichtsverminderung eintrat. Die auf diese Weise erhaltenen Platinwerte stimmen fast theoretisch.

25,444 mg gaben 6,621 mg Pt.
40,638 mg „ 10,558 mg Pt.

Berechnet: Pt 26,1 %
Gefunden: Pt 26,0; 26,0 %.

d) Das Golddoppelsalz, $C_{12}H_{11}N(HAuCl_4)$, bildet sich, wenn man eine siedende Lösung des salzsauren Phenylpicolins versetzt mit einer heißen Lösung von Goldchloridchlorwasserstoffsäure. Es bildet goldgelbe Nadeln, löst sich in viel heißem, stark salzsaurem Wasser und kommt beim Abkühlen erst als Emulsion, dann aber krystallin heraus. Es löst sich leicht in heißem Alkohol und kaltem Aceton; bei 156° Sintern, 161 bis 163° klare Schmelze.

Das Gold ließ sich nicht durch einfaches Veraschen des Salzes bestimmen.

Um Gold und Chlor in einer Probe bestimmen zu können, wurde folgender Weg eingeschlagen. Man löst das Salz in Alkohol, erwärmt auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung und versetzt mit heißem Wasser bis zur eben beginnenden Trübung, und bringt diese wieder in Lösung. Dann versetzt man mit einer Lösung von 3 g Mohrschem Salz (chlorfrei) in 10 ccm 2/n-Schwefelsäure und 50 ccm Wasser. Das Gold scheidet sich dann als lehmbrauner Niederschlag ab, der sich allmählich zusammenballt. Man erhitzt dann noch 4 Stunden auf dem Wasserbade, läßt über Nacht stehen und filtriert das Gold ab, das nach dem Auswaschen mit heißem Wasser geglüht und gewogen wird.

Zur Chlorbestimmung erhitzt man das Filtrat auf dem Wasserbade, nachdem man mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt hat, und fällt das Chlor mit einem geringen Überschuß von Silbernitrat aus. Man läßt den Niederschlag einige Zeit absitzen, filtriert, wäscht mit salpetersäurehaltigem Wasser und schließlich mit Methanol–Äther und trocknet bei 110°.

0,2096 g gaben 0,0812 g Au und 0,2351 g AgCl.
0,2135 g „ 0,0829 g Au „ 0,2400 g AgCl.

Ber. für $C_{12}H_{11}N.HAuCl_4$: Au 38,7 Cl 27,9 %
Gefunden: Au 38,7 Cl 27,8; Au 38,8 Cl 27,8 %

Lebenslauf

Geboren bin ich, Werner Ferdinand Gohdes, am 2. Juli 1905 zu Elmshorn (Kr. Pinneberg) als Sohn des Oberstudiendirektors Otto Gohdes und seiner Ehefrau Emma, geb. Klemme. Von Ostern 1914 bis Ostern 1923 besuchte ich das Reformrealgymnasium zu Altona a. E., das ich mit dem Zeugnis der Reife verließ, um mich an der Universität Hamburg dem Studium der Chemie zu widmen. Von Ostern 1925 bis Ostern 1926 war ich daselbst als Hilfsassistent bei Herrn Prof. Dr. Remy tätig. Nachdem ich im Mai 1926 das erste Verbandsexamen bestanden hatte, siedelte ich nach Halle a. S. über, wo ich im November 1927 das zweite Verbandsexamen ablegte. Seit dieser Zeit war ich mit der Anfertigung der vorliegenden Arbeit beschäftigt. Am 1. Februar 1929 wurde ich Assistent am Chemischen Institut der Universität Halle.

Meine Lehrer waren in Hamburg: Prof. Rabe, Remy, Koch, O. Stern, Winkler, Kister, Schmalfuß, Jantzen. In Halle: Vorländer, Weitz, Tubandt, Karsten, Hertz, Hoffmann, Dolch, Hanle, von Lippmann. Ihnen allen bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Ganz besonderen Dank schulde ich Herrn Geheimrat Vorländer für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die wertvolle Unterstützung bei der Anfertigung derselben.